22 Dusíkaté deriváty uhlovodíků

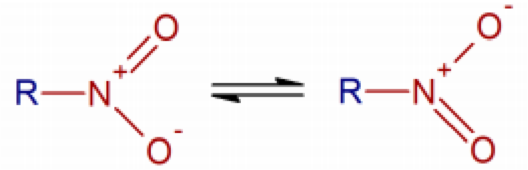
Základní charakteristika:

- obsahují ve svých molekulách vazbu C – N
- dusík je ve svých sloučeninách trojvazný (pokud jeho atomy nenesou náboj)
- tvoří rozmanitou skupinu sloučenin
    - patří sem významné biologicky aktivní látky se složitou strukturou – např. bílkoviny, nukleové kyseliny
- významnými skupinami dusíkatých derivátů jsou **nitrosloučeniny** a **aminy**
    - nitrosloučeniny -NO_2
    - aminy -NH_2

Nitrosloučeniny

Charakteristika a vlastnosti:

- tvoří se náhradou jednoho nebo více atomů vodíku v molekule uhlovodíku **nitroskupinou - NO_2**
    - nitroskupina vykazuje záporný **indukční efekt I^-**
    - atom dusíku nitroskupiny nemá volné žádné valenční elektrony → *nemůže zvyšovat elektronovou hustotu aromatického cyklu* → vykazuje záporný **mezomerní efekt M^-**



- **skupenství:** kapalné – jednodušší nitrosloučeniny (nitromethan, nitrobenzen…)

  pevné – složitější nitrosloučeniny – sloučeniny s více nitroskupinami (trinitrotoluen, trinitrofenol…)

- **bod varu:** s rostoucí délkou uhlovodíkového řetězce a zvyšujícím se počtem nitroskupin se teploty varu zvyšují

Název sloučeniny	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]	Název sloučeniny	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]
Nitromethan CH_3NO_2	-29	100	1-nitropropan $CH_3CH_2CH_2NO_2$	-108	132
Nitroethan $CH_3CH_2NO_2$	-90	114	2-nitropropan $CH_3CH(NO_2)CH_3$	-93	120

- **rozpustnost:** nerozpustné ve vodě, ale dobře rozpustné v nepolárních rozpouštědlech (např. etherech nebo alkoholech)

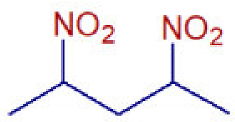
- mají charakteristické aroma
- většina nitrosloučenin je toxická

Názvosloví:

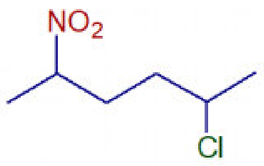
CH_3NO_2
nitromethan

$CH_3CH_2NO_2$
nitroethan

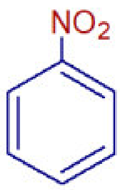
CCl_3NO_2
trichlornitromethan
chlorpikrin



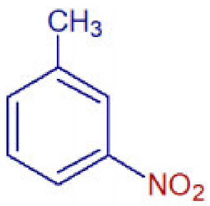
2,4-dinitropentan



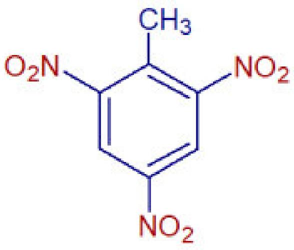
2-chlor-5-nitrohexan



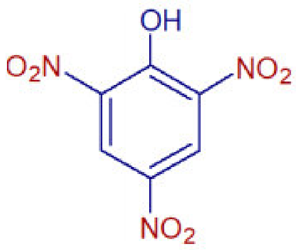
nitrobenzen
(Mirbanový olej)



3-nitrotoluen
m-nitrotoluen



2,4,6-trinitrotoluen
(TNT)

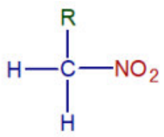


2,4,6-trinitrofenol
(kyselina pikrová)

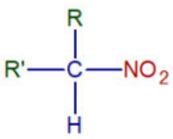
- přítomnost nitroskupiny se vyjadřuje pomocí **předpony nitro–**
- nitroskupina má při číslování řetězce základního uhlovodíku nižší prioritu, než atomy halogenu či násobná vazba

Rozdělení: *podle počtu uhlovodíkových zbytků, které jsou navázány na atom uhlíku nesoucí nitroskupinu – NO_2*

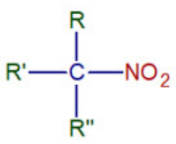
Primární nitrosloučeniny



Sekundární nitrosloučeniny



Terciární nitrosloučeniny



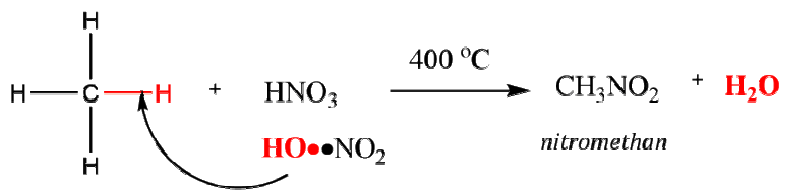
Příprava nitrosloučenin:

Nitrací uhlovodíků

- **Substituce radikálová**

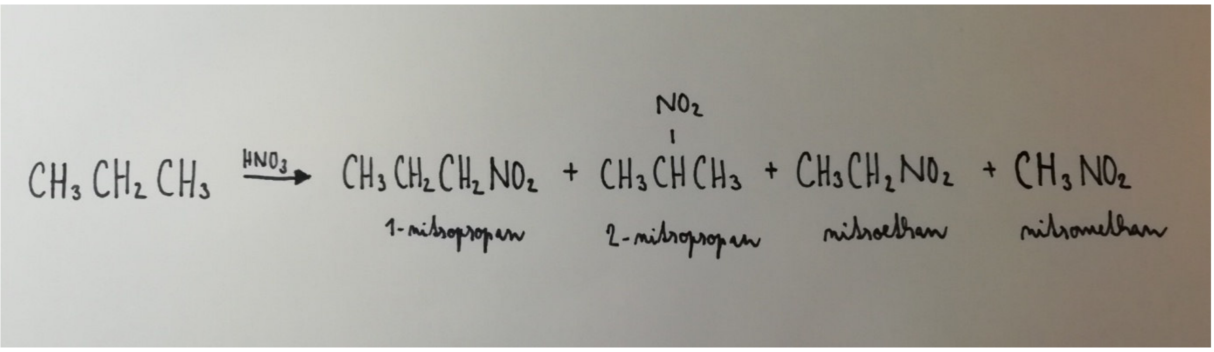
Nitrace methanu

- provádí se zahříváním látek se zředěnou kyselinou dusičnou



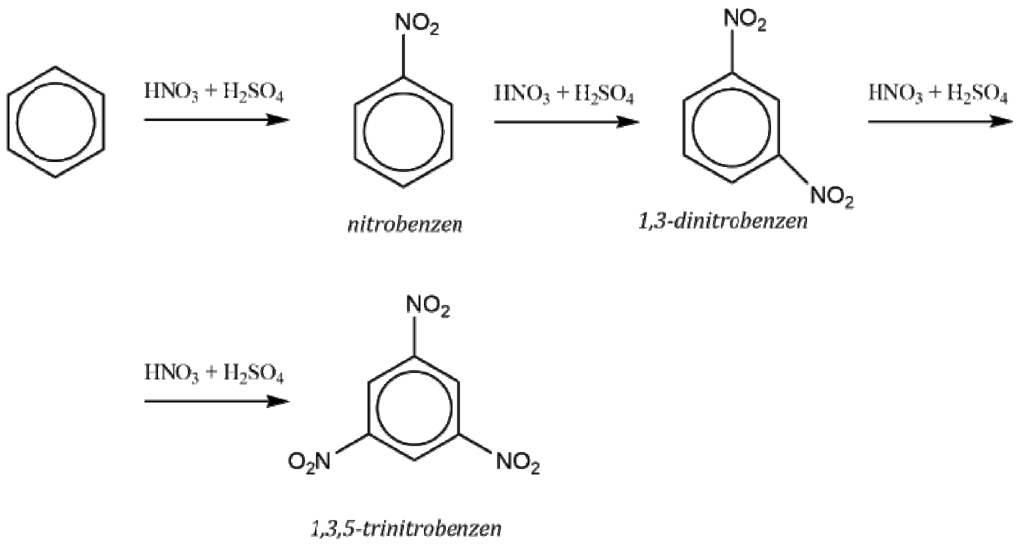
Nitrace propanu

- reakce se provádí za zvýšené teploty (430°C) a tlaku a působením kyseliny dusičné
- v reakční směsi převažuje 2-nitropropan (je stabilnější a snáze se tvoří)
- produkty se oddělují destilací

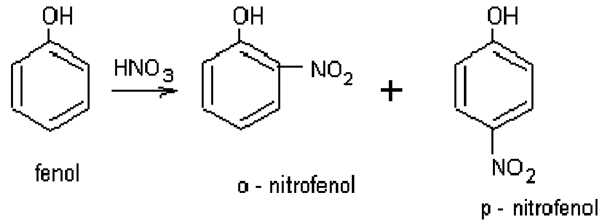


- **Substituce elektrofilní**

Nitrace benzenu

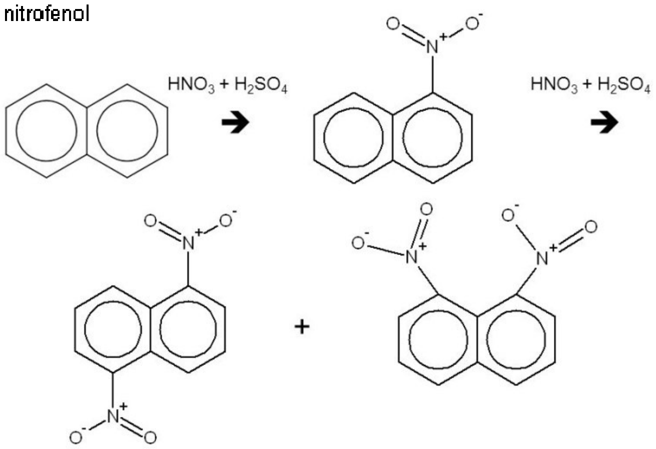


Nitrace fenolu



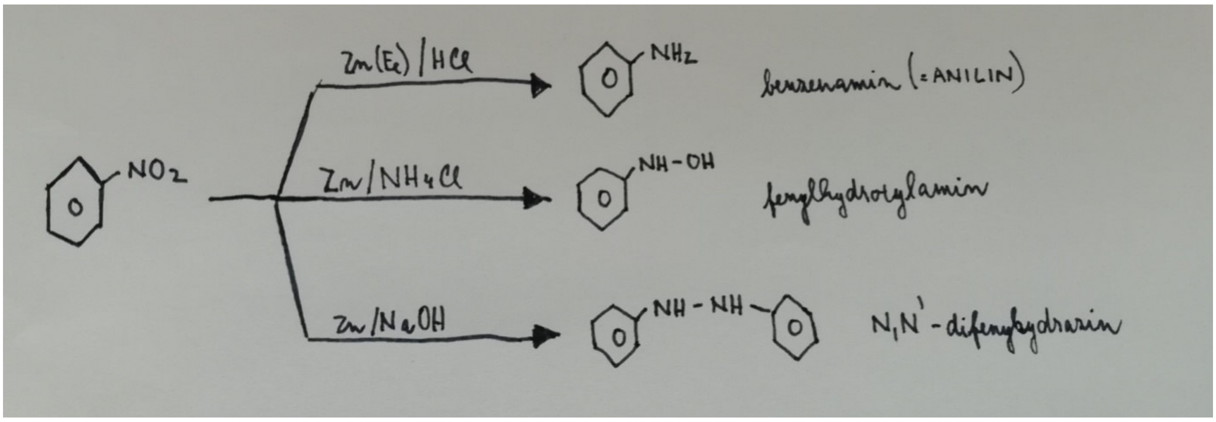
Nitrace naftalenu

- Lze snadněji nitrovat než benzen



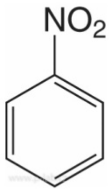
Reakce:

Redukce



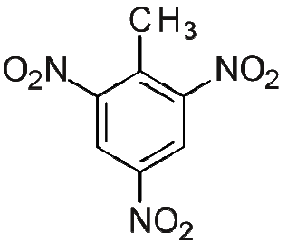
Zástupci:

Nitrobenzen $C_6H_5NO_2$



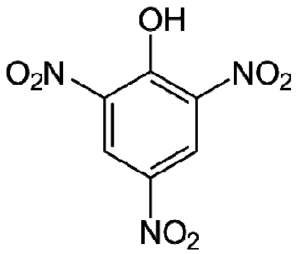
- Nažloutlá olejovitá kapalina
- Jedovatý
- Vonící po hořkých mandlích
- Využívá se jako rozpouštědlo při výrobě anilinu a anilinových barev

Trinitrotoluen (TNT) – *2,4,6-trinitrotoluen*



- Nažloutlá krystalická látka, silně výbušná
- Jedovatá, u člověka může zapříčinit chudokrevnost
- Používá se pro přípravu výbušnin k odstřelování v dolech a lomech
- Po kontaktu s kůží způsobuje její nažloutlé zbarvení

Trinitrofenol – KYSELINA PIKROVÁ



- Žlutá krystalická látka
- Silně hořká chuť
- Má výbušné vlastnosti, explozivnější jsou ještě její soli (pikráty)
- Využívá se jako výbušnina (hlavně pikrát olovnatý a amonný)

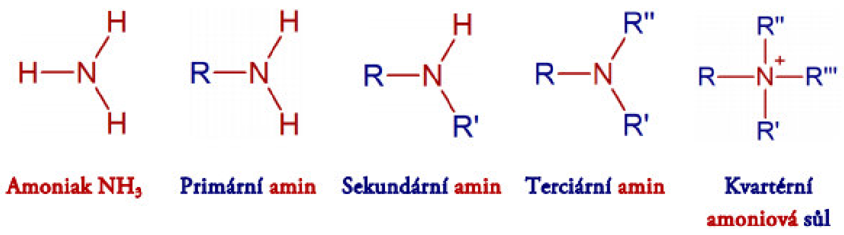
Trichlornitromethan CCl_3NO_2

- Bezbarvá jedovatá kapalina
- Stále se používá v zemědělství pro likvidaci chorob a škůdců
- Silně dráždí plíce, oči i kůži
- V první světové válce byl zneužit jako bojový plyn

Aminy

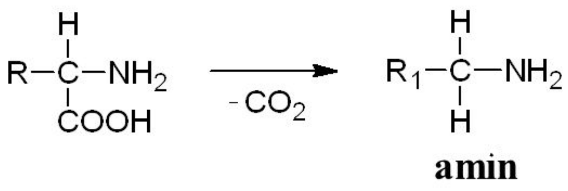
Charakteristika a vlastnosti:

- Sloučeniny strukturně odvozené od **amoniaku NH_3**
- Vznikly náhradou alespoň 1 atomu vodíku
- *Podle toho rozlišujeme aminy:*



- **Skupenství:** plynné – nejjednodušší aminy (metylamin…)
  kapalné – většina
  pevné – odvozené od naftalenu
  - Plynné – svým zápachem připomínají amoniak a dobře se rozpouští ve vodě
  - Pevné – krystalické, bez zápachu
- S rostoucí délkou uhlovodíkového řetězce se snižuje rozpustnost aminů ve vodě a zvyšují jejich **body tání a varu**

- **Charakteristika vazby:**
  - Aminy vykazují **záporný indukční efekt I^-**
  - Přítomnost volného elektronového páru na atomu dusíku zapříčiňuje zvýšení elektronové hustoty aromatického cyklu → **kladný mezomerní efekt M^+** *(podobně je to např. v případě halogenderivátů)*
- **Biologický význam:**
  - Aromatické aminy jsou potencionálně karcinogenní pevné látky → v organismu se oxidují na nitroderiváty (jistotou karcinogenní)
  - Můžou být toxické a dráždivé
  - výrazné fyziologické účinky (histamin, adrenalin, amfetamin)
  - biogenní aminy vznikají dekarboxylací aminokyselin



Bazicita (=zásaditost) aminů

- aminy se chovají zásaditě, přijímají vodíkový kationt
- stoupá společně s rostoucí elektronovou hustotou na atomu dusíku

sekundární amin > primární amin > terciární amin > amoniak > aromatické aminy

Názvosloví aminů

- předpona **amino-** nebo přípona **–amin**
- jestliže je v dané sloučenině přítomno více aminoskupin, vyjadřuje se tato skutečnost pomocí vhodné násobící předpony
- při číslování řetězce má aminoskupina vyšší prioritu, než nitroskupina, atomy halogenu a násobná vazba

CH_3NH_2

methylamin
aminomethan

$CH_3CH_2NH_2$

ethylamin
aminoethan

$(CH_3)_2NH$

dimethylamin

$(CH_3CH_2)_2NH$

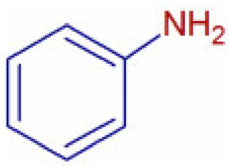
diethylamin

$(CH_3)_3N$

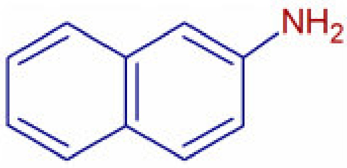
trimethylamin

$CH_2{=}CHNH_2$

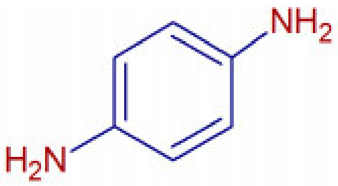
vinylamin



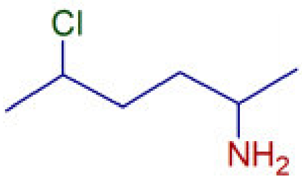
fenylamin
aminobenzen
(anilin)



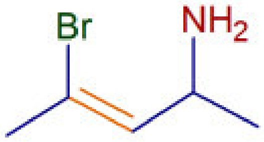
2-naftylamin
2-aminonaftalen



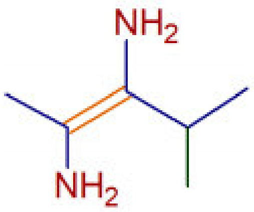
1,4-fenylendiamin
p-fenylendiamin
(benzen-1,4-diamin)



5-chlorhexan-2-amin



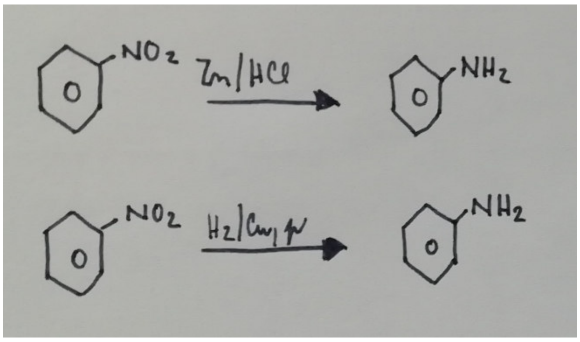
(Z)-4-brompent-3-en-2-amin



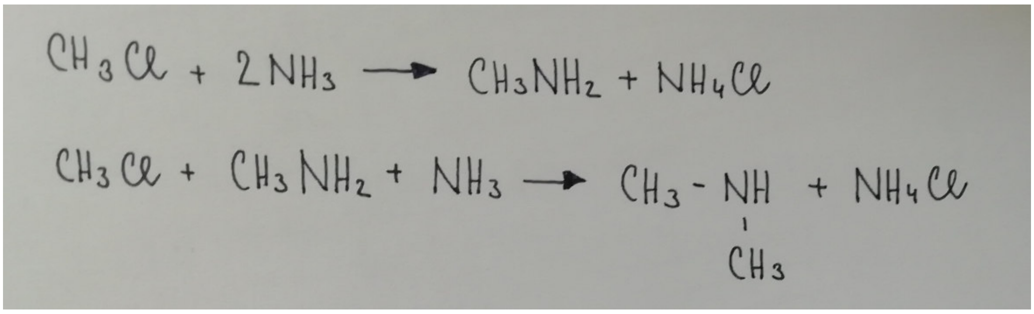
(E)-4-methylpent-2-en-2,3-diamin

Příprava aminů:

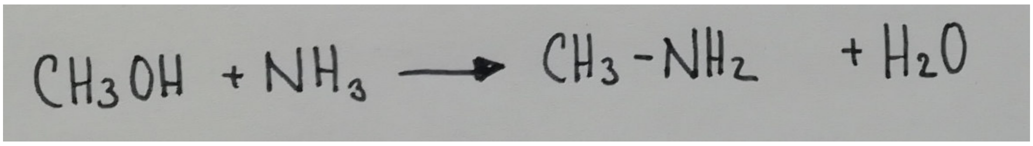
- **Redukcí nitrosloučenin**



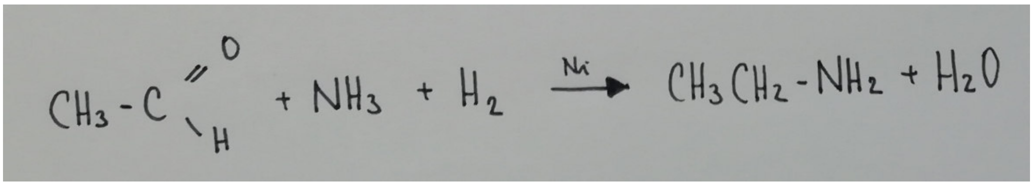
- **Reakcí alkylhalogenidu s amoniakem**



- **Reakcí amoniaku s alkoholem**



- **Z aldehydu**



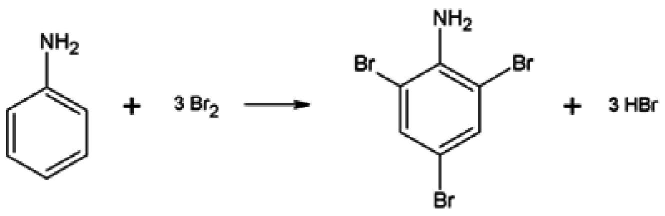
Reakce:

- **Reakce aminů s kyselinami**
  - Může probíhat až do 3. Stupně
  - Vzniká alkylaminová sůl

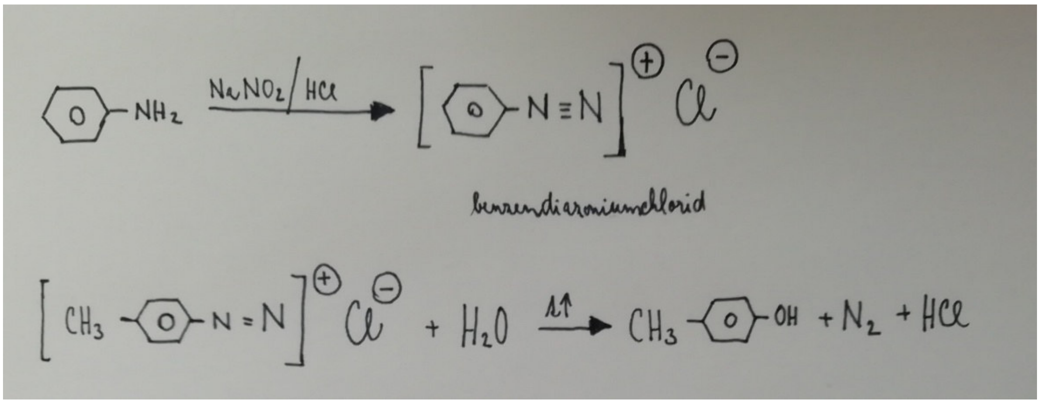
$CH_3NH_2 + HCl \rightarrow CH_3NH_3^+ Cl^-$

methylamoniumchlorid

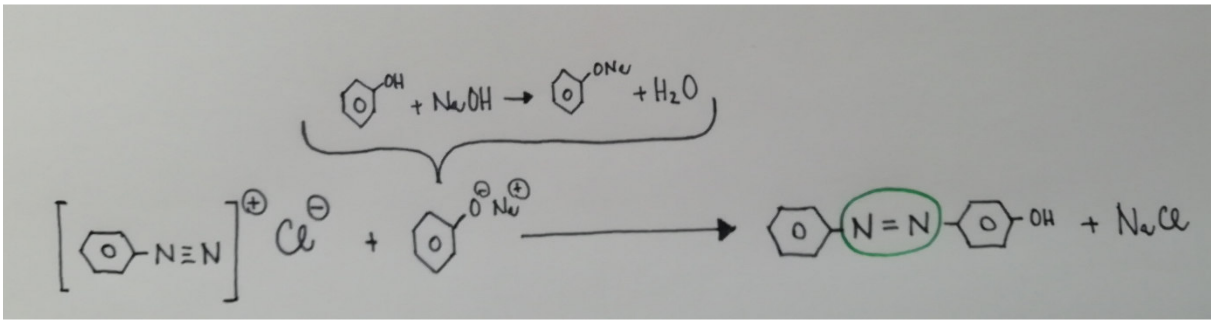
- **Substituce aromatických aminů**



- **Diazotace**
  - Reakce aminu s dusitanem alkalického kovu v kyselém prostředí
  - Vzniká diazovaná sůl – při zahřívání hydrolyzuje - využívá se pro další reakce (příprava parakrezolu)



- **Kopulace**
  - Vzniká sloučenina obsahující azoskupinu



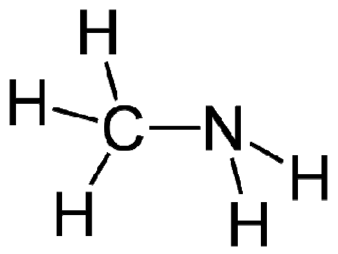
Zástupci:

Azobarviva

- Sloučeniny obsahující azoskupinu
- Využívají se na barvení textilu, kůže, potravin a v chemii jako indikátory (důkaz kyselosti nebo zásaditosti)

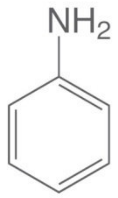
indikátor	barva v kyselém pH	barva v zásaditém pH
methyloranž	růžová	oranžovo-žlutá
methylčerveň	růžová	žlutá
kongočerveň	modrá	červená

Methylamin



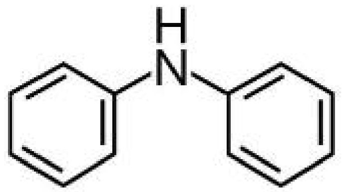
- Bezbarvý plyn
- Vzniká např. rozkladem bílkovin (je cítit po zkaženém masu)
- Využívá se pro výrobu metamfetaminu (pervitin)
- Podobné vlastnosti má i dimethylamin a trimethylamin

Anilin



- Bezbarvá olejovitá kapalina s vysokým bodem varu
- Na vzduchu snadno oxiduje → žloutne až hnědne
- Je toxický
- Málo se mísí s vodou
- Využívá se při výrobě barviv, léčiv a plastů

Difenylamin

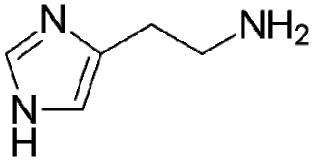


- Využívá se na výrobu barviv
- Derivát anilinu

1,6-hexamethylendiamin

- Jedovatá látka se silným zápachem
- Dobře rozpustná ve vodě
- slouží pro výrobu polyamidových vláken (silon, nylon)
- za rok se vyrobí asi 1 miliarda tun

Histamin



- Pevná krystalická látka, rozpustná ve vodě
- Hormon – produkován např. bílými krvinkami nebo nervovými buňkami
- = neurotransmitter (funguje jako přenašeč vzruchů v nervové soustavě)
- Rozšiřuje cévy a zvyšuje jejich prostupnost